

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13964

研究課題名(和文)有機コバルト錯体を用いたメタンからメタノールへの常温・常圧酸化触媒系の開発

研究課題名(英文)Oxygenation of methane into methanol with organocobalt complexes under ambient conditions

研究代表者

大久保 敬(Ohkubo, Kei)

大阪大学・先導的学際研究機構・教授

研究者番号：00379140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：メタン、常温・常圧、分子状酸素による酸化法は最も困難な反応の一つと言われており、未だ達成されていなかった。本研究では、二酸化塩素、メタンと酸素を含む溶液に常温・常圧下で光照射を行うとメタノールとギ酸が合計99%の収率で得られた。メタンの代わりにエタンを用いた場合は、エタノールと酢酸が得られた。同位体ラベル実験により分子状酸素が酸素源になっていることを明らかにした。反応は二酸化塩素を光励起して生じる塩素ラジカルがメタンから水素を引き抜くことによって開始されラジカル連鎖プロセスを経由していることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Chlorine dioxide radical (ClO₂) was found to act as an efficient oxidizing agent in the aerobic oxygenation of methane to methanol and formic acid under photoirradiation. Photochemical oxygenation of methane occurred in a two-phase system comprising perfluorohexane and water under ambient conditions (298 K, 1 atm). The yields of methanol and formic acid were 14% and 85%, respectively, with a methane conversion of 99% without formation of the further oxygenated products such as CO₂ and CO. Ethane was also photochemically converted into ethanol (19%) and acetic acid (78%). The methane oxygenation is initiated by the photochemical Cl-O bond cleavage of ClO₂ to generate Cl and O₂. The produced Cl reacts with CH₄ to form a methyl radical (CH₃). Finally, the oxygenated products such as methanol and formic acid were given by the radical chain reaction.

研究分野：光化学

キーワード：メタン 酸化反応 空気酸化 ラジカル メタノール 天然ガス 二酸化塩素 光反応

1. 研究開始当初の背景

石油の枯渇が常に社会問題になっている。シェールガスやメタンハイドレートはその問題解決の切り札と言われ、最近盛んに採掘・試掘が陸地・海洋を問わず行われている。その天然ガスの主成分であるメタンの埋蔵量は、石油以上と言われているが、その大部分を燃焼に用いており、化学プロセスにはほとんど利用されていない。メタンは可燃性ガスであるので、メタノールなどの液体燃料に変換することで、ガソリン代替としての利用が期待されている。現在、メタンからメタノールへの酸化は、リフォーミングと触媒接触の2段階プロセスで行われており、800度の高温が必要であるために、エネルギー大量消費型の反応になっていることが問題である。メタンからメタノールへ酸化反応は、分子状酸素を用いて直接合成する方法がもっとも理想的なプロセスであり、世界中で研究開発が行われているが、未だ有用な反応は見いだされていない。それは、メタンよりもメタノールの方が酸化されやすいので、強力な酸化剤あるいは酸化触媒が発見できたとしても、二酸化炭素まで燃焼酸化が起こってしまうという選択性の問題がある。それゆえこの反応は「ドリーム反応」と呼ばれている。

2. 研究の目的

本研究では、メタンの非常に強力な C-H 結合を活性化するための方策として、メタンの C-H 結合を、定常的に発生させたメチルラジカルで引き抜きフリーラジカルを生成させることを提案する。メチルラジカルの発生はビタミン B₁₂ モデル化合物である有機コバロキシムおよび有機ポルフィリン錯体などの有機金属錯体を電子移動酸化、または、光照射を行うことによって出来ることは古くから知られている。通常、発生するメチルラジカルは、有機溶媒から水素引き、あるいは、コバルトへの再結合により失活してしまうために後続の反応は起こらないことがわかっている。しかし、そのメチルラジカルを安定化させるために、フルオラス溶媒を用いることでフリーラジカルを安定に発生させることができ、その後、分子状酸素の付加、ラジカル連鎖反応が起こり、メタンを与えると考えられる。反応収率向上の鍵はラジカル連鎖の効率にかかっているが、コバルト錯体の再メチル化による再生は容易であるので、連続的に触媒反応が起こるような反応系の構築を目的とした。本研究では、最も酸化反応が困難であると言われているメタン酸化を目指す。エタンやプロパンなどのような低分子アルカンの高効率・高選択的酸素化反応についても応用が可能であると考えた。

3. 研究の方法

本研究では、ビタミン B₁₂ モデル錯体 (有機コバロキシム・有機コバルトポルフィリン) に可視光照射を行うことでメチルラジカル

を定常的に発生させ、有機溶媒中・室温・常圧で分子状メタンの炭素-水素結合を切断し、分子状酸素と反応させることによってメタンからメタノールを製造することを目指した。生成したメチルラジカルと有機溶媒の反応による水素の再結合を防ぐために、分子中に炭素-水素を含まないフルオラス溶媒を用いた。最後に連続的に触媒反応を起こすことが、有機層・水層の2層系で光反応系、生成物回収系を組み合わせた光触媒システムを使用した。最後にコバルト錯体の再利用をめざし電気化学的触媒再生部位を反応系に組み込み、触媒回転回数の最適化を試みた。

図1に示すビタミン B₁₂ 補酵素 (AdoCbl(III)) は、分子内にコバルト-炭素結合を有しており、結合がホモリティックに開裂することによって、有機ラジカルを与え、生体内ではラジカル反応を経由する異性化反応の触媒として機能していることが知られている。ビタミン B₁₂ の機能モデル研究では、同様に Co(III)-C 結合を有する、有機コバロキシム [(DH)₂Co^{III}(R)(L)]・有機コバルトポルフィリン [(TPP)Co^{III}(R)(L)] 等 (図1) を用いて古くから研究が行われており、軸配位子のアルキル基は、電子移動酸化および光照射によってアルキルラジカルを与える事がわかっている。アルキル基がメチル基の場合、容易にメチルラジカルを生成させる事ができる (*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2880; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1105 など)。本研究では、図1に示す有機金属錯体をメチルラジカル発生剤として用いて、メタンからメタノールの開発を目指す。反応は、均一溶媒中、常温、常圧で行うことが可能な触媒系の構築を目指した。

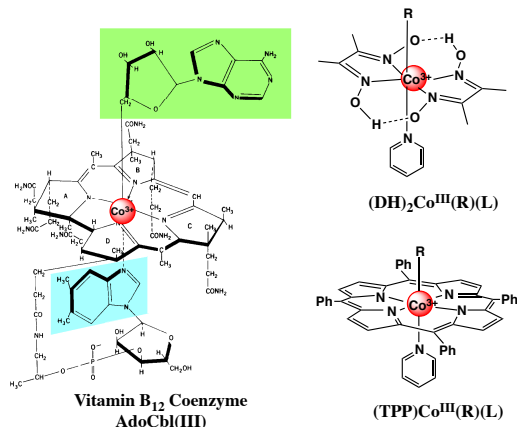


図1 ビタミン B₁₂ 補酵素と本研究で使用を予定している有機コバルト錯体

上記反応を行うために、反応場となる溶媒の選択が必要不可欠であると考えた。通常メチルラジカルは、有機溶媒の C-H 結合を切断し水素を得てメタンを生成、あるいは、エタンへの二量化反応によって不活性化する。そこで、本研究では、溶媒としてフルオラス溶媒を用いる (図2)。フルオラス溶媒は、芳香

族系と脂肪族系が現在市販されているが、ここでは、メチルラジカルの付加を防ぐために、右に示す脂肪族系のフルオラス溶媒を用いる。この溶媒の特徴として、水や一般の有機溶媒とは混和しにくい性質を有しているので、光反応層と生成物の回収層の2層系を容易に作成する事が可能である。従って、生成したメタノールは順次回収層（水層）に移動するので、生成物をさらに酸化することを避けることが出来ることより、高選択的なメタン酸化反応が期待できる。またこれら溶媒の沸点も80度~160度程度であり、反応活性が低かった場合についても温度調節を自由に行う事ができると考えた。

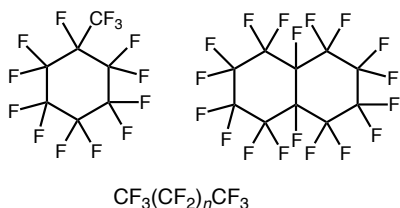


図2 本研究で使用するフルオラス溶媒

4. 研究成果

メタンの強力な炭素-水素結合を開裂させる化学種として、本研究で提案したメチルラジカルをそのまま使う方法も考えたのだが、古くからの方法として塩素ラジカルが知られている。通常、塩素ラジカルは、塩素分子(Cl_2)に光照射を行うことで生成させるが、この方法では2分子の塩素ラジカルが同時に生成するので、基質から水素を引き抜いた後、即座に塩素付加が起こるなど連鎖反応的に塩化メタン(CH_3Cl)のみを与える。仮にこの反応系に酸素分子があったとしても中間体のメチルラジカルは酸素分子と出会うことなく即座に塩素化されるのでメタノールへの酸素化反応は進行しない。一方我々は、除菌・消臭剤の有効成分として知られている二酸化塩素(ClO_2)の特異な反応性に着目して研究を進めてきた。二酸化塩素は塩素1原子と酸素2原子からなる単純な分子である。この二酸化塩素だけでも酸化力を有するが反応性はそれほど高くなく、ごく限られたアルケンを酸化できることが数例報告されている程度であり、メタンを酸化するまでの強力な反応性は持ち合わせていなかった。しかし、この二酸化塩素に光照射をすると、酸素-塩素結合が速やかに開裂し、塩素ラジカルと一重項酸素がそれぞれ1分子ずつ同時に生成することがわかった(図3)。塩素ラジカルはメタンから水素を引き抜くことができ、一重項酸素はメチルラジカルを酸素化して、メタノールとギ酸を与える。その結果、メタノールの収率は14%、ギ酸が85%得られた。メタンの代わりにエタンでも同様に反応は進行し、エタノールが19%、酢酸が80%の収率で得られた。いずれの場合もほぼ100%

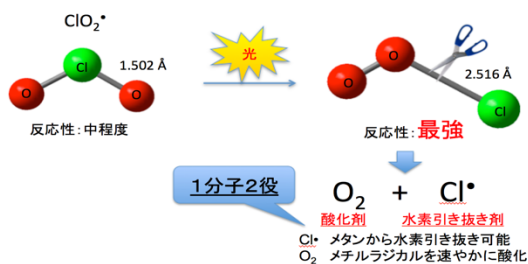


図3 二酸化塩素ラジカルへ光照射することによる活性化機構

のガス燃料が二酸化炭素の排出なしに有用な液体化学物質に変換されることがわかった。

この反応の達成の鍵は反応系、特に溶媒であった。メタンは化学的に極めて安定な物質なので、メタンを酸化するためには、高活性な反応中間体の反応性の制御を行わなければならなかった。すなわち塩素ラジカルやメチルラジカルなどが失活しないような反応系を設計する必要があった。そこで我々は、図4に示すようなフルオラス溶媒と水の二相反応系を考案した。このフルオラス溶媒として使用したパーフルオロヘキサンは、分子内にC-H結合がなくC-FとC-C結合だけで構成されている溶媒である。すなわち、反応中に生成する様々な高活性ラジカル種と反応することはない。またさらに都合が良いことに、メタンや酸素などのガスを多く溶かす性質を持ち合わせていたので、反応をより効率よく進めることができたと考えられる。

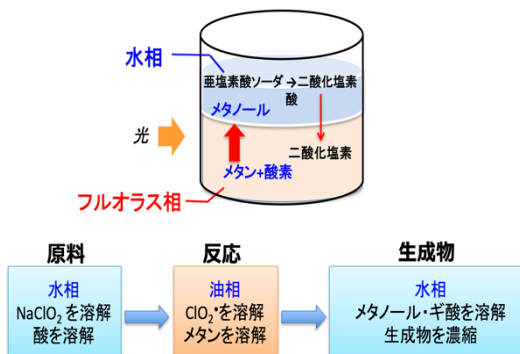


図4 フルオラス溶媒・水二層反応系の概略図

二相反応系の水の中ではまず亜塩素酸ソーダと酸が反応して二酸化塩素が発生する。その後、二酸化塩素はフルオラス溶媒に溶け易いのでここでメタンと反応する。生成物のメタノールやギ酸は、フルオラス溶媒に溶けにくく、速やかに水中に移動するので、これらが二酸化炭素などへ酸化されることなく生成物は次々に水中に濃縮される。フルオラス溶媒は、水や多くの有機溶媒と混ざり合わないという特徴を有しているので、生成物の分離、リサイクルの面で非常に優れており、さらに

不燃性であることから安全性に極めて優れている。

反応機構の解釈には分子軌道計算などの手法で明らかにした。自動酸化のサイクルを考えると図5のサイクルAで進行することをまず想定したが、我々の反応はメタノールよりもギ酸が多く生成する。当初は、反応中に生成したメタノールがさらに酸化されてギ酸に変換されていると予測したが、反応初期の生成比を調べると最初からギ酸が同じ比で生成していることがわかり、メタノールがさらに酸化されたわけではなかった。すなわち速度論的にメタノールとギ酸の生成比がコントロールされていることになり、サイクルAだけでは、どうしてもメタノールの生成比が多くなりこの矛盾を解決する必要があった。そこで、メトキシラジカルの異性化を経由しサイクルBが進むことを考案することによって、ギ酸の収率が多くなる反応機構で説明できることがわかった。ただしメタンの酸素酸化の反応機構は古くから研究が行われており反応機構だけでも100通り以上報告例があり、必ずしもここで提案している機構が正しいとは限らず、実際は複数の経路が複雑に絡み合っていると考えている。

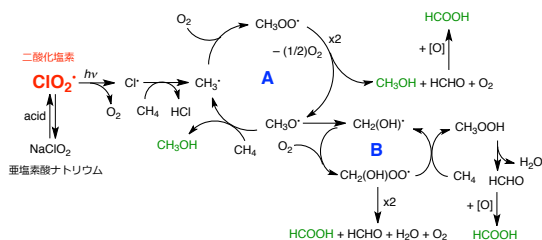


図5 二酸化塩素によるメタン酸化の反応機構

本研究成果の、メタンからメタノールの空気酸化は世界で初めての例で、メタン酸化の収率はこれまで知られている別の酸化剤を使用した場合と比べても世界最高値を示している。この研究成果により、貴重な天然炭素資源を扱いやすい液体燃料に容易に変えることができ、これまでに困難であった様々な酸化反応開発の課題解決に向けて重要なステップとなることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計27件)

- ① Ohkubo Kei, Hirose Kensaku, Shibata Takekatsu, Takamori Kiyoto, Fukuzumi Shunichi, "Dihydroxylation of styrene by sodium chlorite with scandium triflate", *Journal of Physical Organic Chemistry*, 査読有, 2017, 30, e3619
DOI: 10.1002/poc.3619
- ② Ohkubo Kei, Hirose Kensaku, "Light-Driven

C-H Oxygenation of Methane into Methanol and Formic Acid by Molecular Oxygen Using a Perfluorinated Solvent", *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, 2017, 57, 2126-2129
DOI: 10.1002/anie.201710945
他省略

[学会発表] (計22件)

- ① Ohkubo, Kei, "One-step oxygenation of alkanes photosensitized by benzoquinone derivatives" The 26th IUPAC Symposium on Photochemistry, 2016. Apr, Osaka, Japan
- ② Ohkubo, Kei, "Multiple photosynthetic reaction centers of porphyrinic polypeptide-Li⁺@C₆₀ supramolecular complexes", 229th ECS Meeting -The electrochemical Society, 2016, May, San Diego, USA
- ③ Ohkubo, Kei, Supramolecular Electron-Transfer Chemistry of Lithium Ion Encapsulated Fullerene with Porphyrinoids, EMN Supramolecular Material Meeting, 2017, Oct. Orland, USA,
他省略

[その他]

ホームページ等

大久保研ウェブサイト

http://www.irdd.osaka-u.ac.jp/ohkubo/Ohkubo_Lab/Top.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 敬 (OHKUBO, Kei)

大阪大学・先導的学際研究機構・教授

研究者番号：00379140